

УДК 621.382

## РЕНТГЕНОДИФРАКЦИОННЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ВЛИЯНИЯ ФТОРИРОВАНИЯ НА СТРУКТУРУ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО $\text{SrTiO}_3$

Е.Г. ЗАРГАРЯН, В.С. АРУТЮНЯН, А.Г. САРКИСЯН,  
А.П. АЙВАЗЯН, К.Г. БЕГОЯН

Ереванский государственный университет

(Поступила в редакцию 15 февраля 2001 г.)

Проведены рентгенодифракционные исследования структурных параметров поликристаллических образцов  $\text{SrTiO}_3$  с различным содержанием примеси фтора. Определены средние размеры кристаллитов, средняя деформация в них, а также дисперсии по размерам и деформациям. Рассмотрено влияние процентного содержания фтора на морфологию  $\text{SrTiO}_3$ .

### Введение

В последние годы большую актуальность приобрели исследования фотоэлектродов на основе  $\text{SrTiO}_3$  [1-2]. Перспектива использования фотоэлектродов на основе  $\text{SrTiO}_3$  в качестве катализаторов процесса фотоэлектролиза воды обусловлена высоким квантовым выходом, стабильностью в водных растворах электролитов, а также отрицательной величиной потенциала плоской зоны, достаточной для использования электродов на основе  $\text{SrTiO}_3$  без внешнего смещения даже в гомогенной фотоэлектрохимической ячейке. Широкая запрещенная зона  $\text{SrTiO}_3$  является основным, ограничивающим эффективностью, фактором. Поэтому основное направление исследований фотоэлектродов на основе  $\text{SrTiO}_3$  связано с выявлением возможности распространения области fotocувствительности в сторону длинноволновой части спектра. Спектральные характеристики таких материалов существенно зависят от рода и концентрации легирующих добавок и от технологических режимов легирования. Характеристики фотоэлектродов существенно зависят также от структурных изменений, вызванных легированием и термообработкой  $\text{SrTiO}_3$ .

Данная работа посвящена рентгенодифракционному исследованию структурных параметров фторированного  $\text{SrTiO}_3$ . Интерес к такому объекту исследований вызван тем, что фторирование предположительно может привести к уменьшению эффективной запрещенной зоны полупроводникового фотоэлектрода.

## Эксперимент

Синтез полупроводниковых, частично восстановленных и фторированных образцов на основе  $\text{SrTiO}_3$  проводился в шахтной вакуумной электропечи сопротивления СШВ1-2,5. Спрессованные брикеты из порошка исходного  $\text{SrTiO}_3$ , а также брикеты из перемешанных в соответствующих соотношениях исходных компонент ( $\text{SrTiO}_3$  и  $\text{SrF}_2$ ) подвергались термообработке в среде инертного газа (гелий). Синтез проводился при  $1300^\circ\text{C}$ . Таким образом нами были получены и исследованы следующие образцы: исходный образец из спрессованного порошка  $\text{SrTiO}_3$  (обр. No.1), частично восстановленный образец  $\text{SrTiO}_{3-x}$  (обр. No.2), синтезированные образцы, содержащие в шихте 0,5 ат. % F (обр. No.3), 1 ат. % F (обр. No.4), 5 ат. % F (обр. No.5).

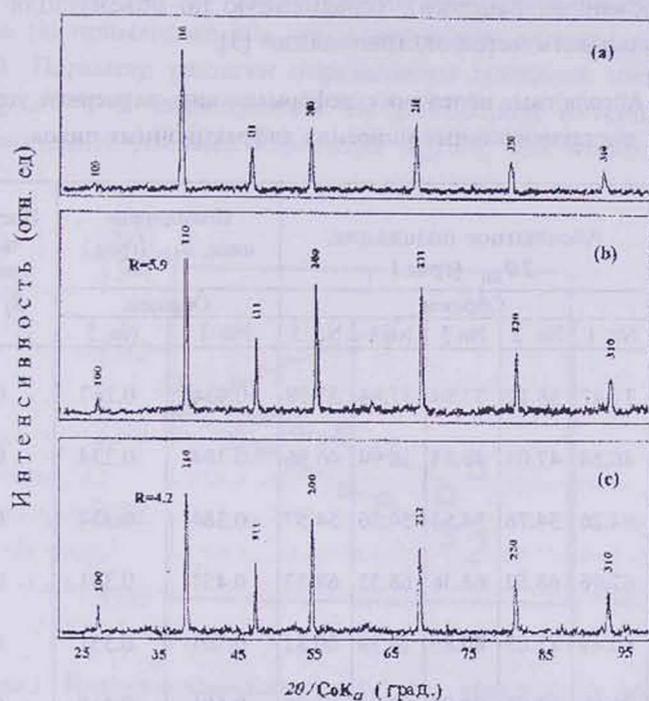


Рис.1. Рентгеновские дифрактограммы: а) – исходный образец, б) – исходный образец после отжига, в) – образец с 5 ат. % F (параметр  $R$  указывает отношение максимумов интенсивностей дифракционных пиков (110) и (111)).

Рентгенографические измерения постоянной решетки, средней деформации, среднего размера когерентного домена и функций распределения когерентных доменов по деформациям и линейным размерам были проведены в режиме  $\theta - 2\theta$  по симметричной схеме Брэгга-Брентано с использованием обычного порошкового дифрактометра ДРОН-2. В качестве примера на рис.1 приведены дифрактограммы для исходного

образца (а), для образца после отжига (б) и фторирования с 5 ат.% фтора (с). Для улучшения качества дифрактограмм рентгеновское излучение  $\text{CoK}_{\alpha}$  предварительно монохроматизировалось графитовым монохроматором. Для исключения инструментальных aberrаций были сняты дифрактограммы от эталонного образца (см. табл.1), и полученные уширения вычитались из уширения соответствующих пиков исследуемых образцов. При обработке дифрактограмм учитывалось, что каждый пик является наложением линий  $\text{CoK}_{\alpha 1} - \lambda = 1,78892 \text{ \AA}$  и  $\text{CoK}_{\alpha 2} - \lambda = 1,79278 \text{ \AA}$ .

### Определение среднего значения параметра кристаллической решетки

Как известно, измерение абсолютных положений дифракционных пиков дает возможность определить постоянную решетки поликристаллической структуры (и деформации при известной постоянной недеформированной решетки), усредненную по объему. Для этой цели можно использовать метод экстраполяции [3].

Таблица 1. Абсолютные положения, деформационно-размерные уширения и инструментальные уширения дифракционных пиков.

Отражение	Абсолютное положение, $2\theta_{hkl}$ (град.)					Полуширина пика, $B_{hkl}$ (град.)		Инструментальное уширение, $B_i$ (град.)
	Образец					Образец		
	No. 1	No. 2	No.3	No.4	No. 5	No. 1	No. 5	
110	37.47	38.12	37.84	37.84	37.99	0.434	0.267	0.197
111	46.54	47.01	46.84	46.94	46.86	0.384	0.234	0.197
200	54.26	54.78	54.54	54.56	54.57	0.384	0.334	0.210
211	67.96	68.52	68.36	68.33	68.33	0.451	0.351	0.210
220	80.49	81.03	80.85	80.89	80.81	0.501	0.351	0.221
310	92.60	93.05	92.95	92.90	92.85	0.501	0.418	0.229

Он заключается в том, что постоянная решетки определяется из построения серии точек  $\{p_{hkl}, a^{(hkl)}\}$  для зарегистрированных на спектре дифракционных пиков. Параметры  $p_{hkl}$  и  $a^{(hkl)}$  задаются как

$$p_{hkl} = \frac{\cos^2 \theta_{hkl}}{\sin \theta_{hkl}}, \quad (1)$$

$$a^{(hkl)} = \frac{\lambda \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}{2 \sin \theta_{hkl}} \quad (2)$$

и связаны соотношением

$$a^{(hkl)} = -\frac{D_a}{r} p_{hkl} + a. \quad (3)$$

В (1)-(3)  $\theta_{hkl}$  – абсолютное угловое положение дифракционного пика  $hkl$  по  $\theta$ -шкале,  $\lambda$  – длина волны рентгеновского излучения (обычно это длина волны  $K\alpha_1$  линии),  $D$  – возможное смещение образца по отношению к оси гониометра в экваториальной плоскости,  $r$  – расстояние образец-детектор,  $p_{hkl}$  – угловой параметр,  $a^{(hkl)}$  – значение постоянной решетки, определенное в соответствии с (2) для углового положения дифракционного пика  $hkl$ ,  $a$  – определяемое значение параметра решетки. Выражение (2) применимо для кристаллической решетки с кубической структурой. Параметр решетки определяется линейной интерполяцией точек  $\{p_{hkl}, a^{(hkl)}\}$  и последующей экстраполяцией интерполяционной линии к значению углового параметра  $p_{hkl} = 0$ , для которого  $a^{(hkl)} = a$  [см.(3)].

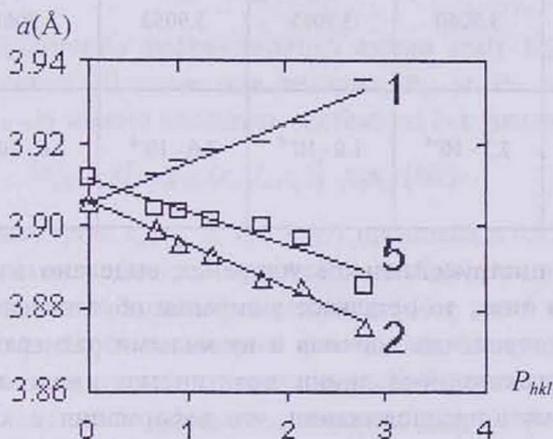


Рис.2. Интерполяционные прямые для определения параметров решетки образцов No.1, No.2 и No.5 в методе экстраполяции.

Серия дифракционных пиков на  $\theta - 2\theta$  рентгеновских спектрах (рис.1) соответствует кубической структуре кристаллической решетки поликристаллических образцов  $SrTiO_3$ . Для анализа спектров из дифракционных пиков методом Решингера была предварительно выделена линия  $K\alpha_1$ . Данные об абсолютных угловых положениях дифракционных пиков  $K\alpha_1$  (110), (111), (200), (211), (220) и (310) приведены в табл.1. На основе полученных данных вышеописанным экстраполяционным методом была определена постоянная решетки в образцах. Дифракционный пик

(100) из-за нечеткой формы не был включен в анализ. На рис.2 представлены интерполяционные прямые для 1-го, 2-го и 5-го образцов. Найденные значения параметров решетки для всех образцов приведены в табл.2. Точность измерения параметра кристаллической решетки порядка 0.0001 Å.

### Определение функций распределения по деформациям и размерам

После того, как определена постоянная решетки, средняя остаточная деформация в образцах определяется выражением

$$\varepsilon_a = \frac{a - a_0}{a_0}, \quad (4)$$

где  $a_0 = 3.9051 \text{ \AA}$  – параметр неискаженной кристаллической решетки  $\text{SrTiO}_3$ . Полученные значения для средней деформации решетки приведены в таблице 2.

Таблица 2

Образец	No. 1	No. 2	No. 3	No. 4	No. 5
Параметр решетки $a$ (Å)	3.9060	3.9055	3.9052	3.9061	3.9115
Средняя деформация $\varepsilon_a$	$2.3 \cdot 10^{-4}$	$1.0 \cdot 10^{-4}$	$2.6 \cdot 10^{-5}$	$2.6 \cdot 10^{-4}$	$1.6 \cdot 10^{-3}$

Если инструментальное уширение выделено из уширения дифракционного пика, то остальное уширение обусловлено дисперсией деформаций когерентных доменов и их малыми размерами. Все выделенные  $K\alpha_1$  дифракционные линии практически имели гауссовский профиль. Поэтому в предположении, что деформация  $\varepsilon$  каждого когерентного домена однородна, распределения доменов по деформациям и линейным размерам могут быть представлены в виде

$$f(\varepsilon) = \left(1/\sqrt{2\pi}\varepsilon_d\right) \exp\left[-(\varepsilon - \varepsilon_a)^2 / (2\varepsilon_d^2)\right], \quad (5)$$

$$f(l) = \left(1/\sqrt{2\pi}l_d\right) \exp\left[-(l - l_a)^2 / (2l_d^2)\right], \quad (6)$$

где

$$\varepsilon_d = \left(\langle(\varepsilon - \varepsilon_a)^2\rangle\right)^{1/2} \quad \text{и} \quad l_d = \left(\langle(l - l_a)^2\rangle\right)^{1/2}.$$

В (5)  $\varepsilon$  – деформация когерентного домена,  $\varepsilon_a$  и  $\varepsilon_d$  – средняя деформация (макродеформация) и параметр, характеризующий диспер-

сию деформации в поликристаллической структуре. В (6)  $l$ ,  $l_a$  и  $l_d$  – характерный линейный размер когерентного домена (субзерна), среднее значение и параметр дисперсии этой величины. В нашей работе [4] для уширения дифракционного пика (в случае гауссовских распределений), обусловленного дисперсией деформации и малыми размерами доменов, было получено следующее выражение:

$$b_{hkl}^2 = [(32 \ln 2) \operatorname{tg}^2 \theta_{hkl} \varepsilon_d^2 + (4\pi^{-1} \ln 2) (\lambda / (\cos \theta_{hkl} l_a))^2] \times [1 - kl_d^2 (2d_{hkl}^{-2} \varepsilon_d^2 + \pi^{-1} l_a^{-2})] \equiv g_{hkl}(\varepsilon_d, l_a, l_d), \quad (7)$$

где  $b_{hkl}$  – угловая полуширина дифракционного пика,  $\lambda$  – длина волны рентгеновского излучения (в нашем случае – это длина волны  $K\alpha_1$  линии),  $d_{hkl}$  – межплоскостное расстояние атомных плоскостей ( $hkl$ ),  $k = 23,67$  – постоянная величина,  $g_{hkl}$  – вспомогательное обозначение, выражающее функциональную зависимость; остальные параметры были введены в (5) и (6). Зарегистрированные рентгеновские инструментальные кривые практически также имели гауссовский профиль, поэтому справедливо следующее условие [3]:

$$b_{hkl}^2 = B_{hkl}^2 - B_i^2, \quad (8)$$

где  $B_{hkl}$  и  $B_i$  – полуширины дифракционной линии ( $hkl$ )  $K\alpha_1$  и ее инструментальной кривой. Данные для величин  $B_{hkl}$  и  $B_i$  приведены в таблице 1. Из (7) и (8) можно составить систему из 3-х уравнений

$$\{B_{hkl}^2 - B_i^2 = g_{hkl}(\varepsilon_d, l_a, l_d)\} \text{ для } \{hkl\} \quad (9)$$

относительно параметров  $\varepsilon_d$ ,  $l_a$  и  $l_d$ . В (9) предполагается, что  $\{hkl\}$  – это комбинация каких-либо трех отражений, выбранных из множества зарегистрированных на дифракционном спектре (см. рис.1 и таблицу 1). Система уравнений (9) была решена для всевозможных комбинаций  $\{hkl\}$  с использованием соответствующих значений параметров  $B_{hkl}$  и  $B_i$  из таблицы 1. В таблице 3 приведены значения усредненных решений для  $\varepsilon_d$ ,  $l_a$  и  $l_d$ . Для решения системы (9) была использована компьютерная программа "Математика-3" [5].

Таблица 3

Образец	Дисперсия деформации $\varepsilon_d$	Средний размер когерентного домена, $l_a$ ( $\mu\text{m}$ )	Дисперсия размера домена, $l_d$ ( $\mu\text{m}$ )
№. 1	$2.5 \cdot 10^{-3}$	0.044	0.0050
№. 5	$2.0 \cdot 10^{-3}$	0.096	0.0074

Для сравнительного анализа распределения  $f(\varepsilon)$  и  $f(l)$ , полученные на основе данных табл.2, представлены на рис.3.

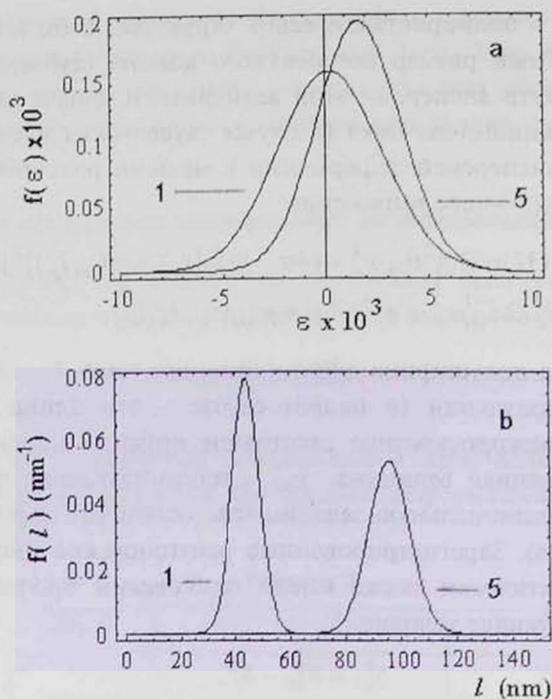


Рис.3. Распределения когерентных доменов по деформациям (а) и размерам (б) в образцах No.1 и No.5.

### Обсуждение полученных результатов

Из проведенных исследований можно сделать вывод, что частичное восстановление  $\text{SrTiO}_3$  приводит к уменьшению параметра решетки до  $a = 3,9055 \text{ \AA}$  (параметр исходного  $\text{SrTiO}_3$   $a = 3,9060 \text{ \AA}$ ). Некоторое уменьшение параметра решетки связано с появлением кислородных вакансий в анионной подрешетке  $\text{SrTiO}_3$  при его частичном восстановлении. При малых концентрациях фтора, как и при восстановлении, параметр решетки уменьшается (табл.2). Вероятно, атомы фтора при таких концентрациях замещают атомы кислорода. При большом уровне фторирования имеет место заметное увеличение параметра решетки  $\text{SrTiO}_3$ . Для образцов, содержащих 5 ат. % фтора,  $a = 3,9115 \text{ \AA}$ . Это увеличение параметра решетки обусловлено, вероятно, тем, что атомы фтора уже не только замещают атомы кислорода, но и внедряются в междоузлия решетки титаната стронция.

Из рис.3а видно, что несмотря на то, что большая концентрация фтора (5 ат. %) приводит к существенному увеличению напряжений  $\epsilon_a$ , гомогенность системы по этому параметру несколько улучшается. Это связано с тем, что отжиг приводит к большей однородности системы по

напряжениям.

Из рис.3б следует, что средний размер когерентного домена  $l_a$  существенно увеличился, а гомогенность системы по этому параметру ухудшилась. Это можно объяснить тем, что в процессе отжига происходит также спекание, в результате чего увеличиваются средние размеры частиц, а однородность системы по этому параметру ухудшается из-за того, что в процесс спекания вовлекаются кристаллиты с различными размерами. Кроме того, отжиг сам по себе приводит к увеличению когерентно рассеивающей части кристаллита.

Авторы выражают благодарность академику В.М.Арутюняну за обсуждение результатов и В.В.Меликяну за техническую помощь при синтезе образцов.

## ЛИТЕРАТУРА

1. А.Г.Саркисян, Э.В.Путный, В.М.Арутюнян, Г.Лоренц. Электрохимия, 25, N-1, 94 (1989).
2. А.Г.Саркисян, К.Г.Бегоян, Э.Л.Игнатян, Э.А.Хачатурян, Г.Э.Шахназарян. Тезисы докладов Международного совещания Фотохимия, с.33-34, Ереван, 1997.
3. Я.С.Уманский, Ю.А.Скаков, А.Н.Иванов, Л.Н.Расторгуев. Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия. М., Металлургия, 1982.
4. V.S.Harutyunyan, E.S.Abovyan, P.I.M.Monteiro, M.K. Balyan, V.P. Mkrtchyan. Cement and Concrete Research, 30, 709 (2000).
5. S.Wolfram. Mathematica. Addison - Wesley. 1988.

ԲԱԶՍԱԲՅՈՒԹՅԱՆ ՏՐՏԻՕ<sub>3</sub>-Ի ԿԱՌՈՒՅՎԱԾՔԻ ՎՐԱ ՖՏՈՐՍՅԱՆ ԱՁԴԵՑՈՒԹՅԱՆ ՈՒՆՏԳԵՆԱԴԻՖՐԱԿՑԻՈՆ ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ

Ե.Գ. ԶԱՐԳԱՐՅԱՆ, Վ.Ս. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ, Ա.Գ. ՍԱՐԳՍՅԱՆ,  
Ա.Պ. ԱՅՎԱԶՅԱՆ, Կ.Հ. ԲԵԳՈՅԱՆ

Ունեղենադիֆրակցիոն մեթոդով ուսումնասիրված են տարբեր բանակությամբ ֆտոր պարունակող SrTiO<sub>3</sub> բազմաբյուրեղային նմուշների կառուցվածքային պարամետրերը: Որոշված են բյուրեղիկների միջին չափը, միջին դեֆորմացիան, ինչպես նաև չափի և դեֆորմացիայի դիսպերսիաները: Դիտարկված է ֆտորի տոկոսային պարունակության ազդեցությունը SrTiO<sub>3</sub> մորֆոլոգիայի վրա:

## X-RAY DIFFRACTION INVESTIGATIONS OF F DOPING EFFECT ON THE STRUCTURE OF POLYCRYSTALLINE SrTiO<sub>3</sub>

Y.G. ZARGARYAN, V.S. HARUTYUNYAN, A.G. SARGSYAN,  
A.P. AIVAZYAN, K.H. BEGOYAN

X-ray diffraction investigations of structural parameters of SrTiO<sub>3</sub> polycrystalline samples with a different content of F dopants are carried out. The average sizes and strains of crystallites, as well as dispersions of these parameters are determined. The influence of F content on the morphology of SrTiO<sub>3</sub> is analyzed.